

= JP-B2-3046340

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04149232 A**

(43) Date of publication of application: **22.05.92**

(51) Int. Cl.

**C08G 63/695**  
**A61K 7/00**  
**// C08G 77/445**  
**C08L 83/10**

(21) Application number: **02274242**

(22) Date of filing: **12.10.90**

(71) Applicant: **NISSHIN OIL MILLS LTD:THE**

(72) Inventor: **NISHIDA MINORU**

(54) **ESTERIFICATION PRODUCT AND COSMETIC CONTAINING THE SAME BLENDED THEREIN**

and advancing the esterification reaction.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new product, good in compatibility with solvents, capable of exhibiting excellent characteristics without stickiness, etc., and suitable as cosmetic, etc., by oligomerizing a specific alcohol-modified silicone with a dibasic acid and then subjecting the resultant oligomer to esterification reaction with a fatty acid.

CONSTITUTION: The objective product is obtained by oligomerizing (A) an alcohol-modified silicone expressed by formula I or II [R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are fatty acid residue; R<sub>3</sub> is (CH)<sub>m</sub>, formula III, etc.; (k) is 1-10; (n) is 0 or a positive integer; (m) is 1-18] with (B) a dibasic acid (preferably oxalic acid, etc.) and then subjecting the resultant oligomerized diol and (C) a fatty acid (preferably a 2-22C fatty acid such as caproic acid) to esterification reaction. The aforementioned product is preferably prepared by subjecting the components (A) and (B) to the esterification reaction, providing an oligomer, adding the component (C) in an amount corresponding to the number of hydroxyl groups in the oligomer when lowering of acid value is not recognized





⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-149232

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 63/695  
A 61 K 7/00  
// C 08 G 77/445  
C 08 L 83/10

識別記号

NPB J  
NUK  
LRR

庁内整理番号

7211-4J  
9051-4C  
6939-4J  
6939-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 エステル化生成物およびこれらを配合してなる化粧料

⑯ 特 願 平2-274242

⑰ 出 願 平2(1990)10月12日

⑱ 発 明 者 西 田 稔 神奈川県横浜市金沢区海の公園1-7

⑲ 出 願 人 日清製油株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号

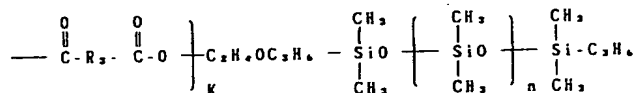
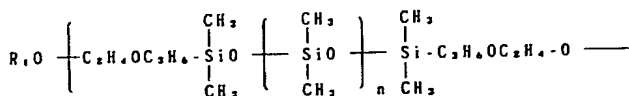
# 明細書

## 1. 発明の名称

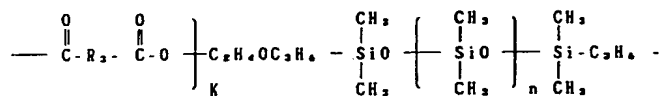
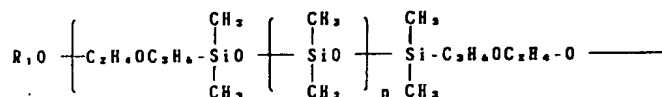
エステル化生成物およびこれらを配合してなる化粧料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)または(II)で示される、アルコール変性シリコンを二塩基酸でオリゴマー化したジオールと、脂肪酸とのエステル化生成物。



-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OR<sub>2</sub> . . . . . (I)



-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH . . . . . (II)

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は脂肪酸の残基であり、R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>またはR<sub>1</sub>≠R<sub>2</sub>。

R<sub>2</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - または  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  または  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

(K は1~10の整数、n は0 または1 以上の整数、

n は1~18の整数)

(2) 請求項1記載のエステル化生成物の1種または2種以上を配合してなる化粧料。

## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 産業上の利用分野

本発明はアルコール変性シリコンと二塩基酸とのオリゴマー化と、脂肪酸とのエステル化生成物およびこれを配合してなる化粧料に係る。

## (b) 従来の技術

シリコンオイルは粘度安定性、熱酸化安定性、潤滑性、撥水性、光沢性、防錆・防蝕性、等にすぐれ、計器類の防振油、機械類潤滑油、ガラス容器等の撥水剤、ワックス添加剤、消泡剤、化粧品添加剤等に幅広く応用されている。

通常シリコンオイルはジメチルポリシロキサンが一般的であり、その他メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ジメチルポリシロキサンポリエチレングリコール共重合体、ジメチルポリシロキサンポリプロピレングリコール共重合体等が知られているが、近年シランカップリング剤として分子中に 2 個以上の異なった反応基をもつ有機ケイ素単量体およびこれらの誘導体、さら

にはメチルスチレン変性、オレフィン変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、フッ素変性、親水性特殊変性、アミノ変性、メルカプト変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、高級脂肪酸変性等、各種変性シリコンオイルがあり、これらは信越化学工業株式会社、チッソ株式会社、トーレ・シリコン株式会社等から市販されている。

このようなシリコンオイルは、化粧品用油剤としても良く使用されているがその主な目的は撥水性、非粘着性、潤滑性にすぐれる特徴から化粧くずれのしにくいファンデーション、のびの良い口紅等を得ることにある。また、近年は、頭髮関係（特に枝毛コート）への利用が増加している。しかるに化粧料油剤として用いる場合はシリコンオイルの特性を有し、かつ高粘度を有しながらもべたつきがなく、さらに他成分との相溶性に優れていることが要求される。

しかし、従来ジメチルポリシロキサン等のシリコンオイルの粘度を高めるには、分子量を増大させることが一般的であったが、これらの高粘度シ

リコンオイルはエタノール等の極性溶剤に対する相溶性が非常に悪く、また乳化系で使用する場合には乳化しにくく、かつ撥水性は非常に高いもののべたつき、脂ぎった光沢を有し、使用目的によっては好ましくない物性を示す。さらにジメチルポリシロキサンジオール等の極性の高いシリコンオイルは、極性溶剤に対する溶解性は非常に高いが逆にワセリン、ラノリン、植物油等の溶剤に対する相溶性が非常に悪い欠点を示す。

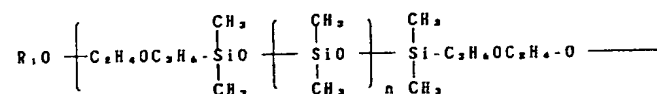
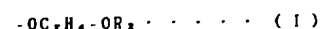
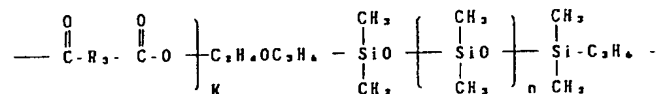
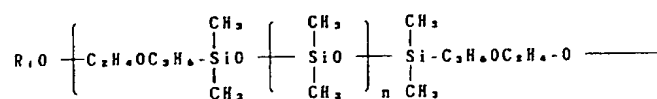
特公平 1-21833 号公報には、ジメチルポリシロキサンジオールと二塩基酸とのエステル化生成物が記載されており、これは上記の欠点を解決せんとするものである。

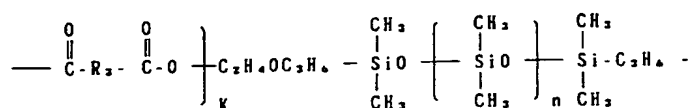
## (c) 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は前記したシリコンオイルの欠点を、特公平 1-21833 号公報に記載された方法とは別の手段により排除し、かつ従来のシリコンオイルでは得られない優れた特性を有した新規シリコン系エステル化生成物およびこれらを使用した化粧料を得ることにある。

## (d) 課題を解決するための手段

本発明は一般式 (I) または (II) で示される、アルコール変性シリコンを二塩基酸でオリゴマー化したジオールと、脂肪酸とのエステル化生成物および該エステル化生成物を含有してなる化粧料に係る。





$\text{---OC}_2\text{H}_4\text{---OH} \quad \dots \quad \text{(II)}$

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は脂肪酸の残基であり、 $\text{R}_1 = \text{R}_2$ または $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ 。

$\text{R}_3$ は $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$ または $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  または  $\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

( $K$  は1 ~10の整数、 $n$  は0 または1 以上の整数、 $m$  は1 ~18の整数)

上記のアルコール変性シリコンとは、ジメチルポリシロキサンの両末端にエーテル基を有し、脂肪酸アルコール性水酸基を官能基に有するジオールである。このアルコール変性シリコンに対し、二塩基酸を0.5モル反応させることにより、アルコール変性シリコンと二塩基酸のオリゴマーが生成される。ここで二塩基酸としては飽和、不飽和、ヒドロキシ、芳香族等いずれの二塩基酸も使用できるが、油剤、溶剤への相溶性、酸化安定性、安

全性等の面から考え、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペンタデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸等の炭素数20以下の脂肪族飽和二塩基酸、およびヒドロキシ二塩基酸であるリンゴ酸、酒石酸が好ましい。

このオリゴマー化したジオール1モルに対し、脂肪酸の仕込み比を2モル以上で合成した場合は一般式(1)のエステル化生成物が合成される。このとき脂肪酸として2種以上混合してもかまわない。またこの両者の仕込み比を1:1とすれば、一般式(II)で示されるエステル化生成物が合成される。ここで脂肪酸としては飽和または不飽和、直鎖または分岐型、さらにはヒドロキシ、芳香族などの脂肪酸を用い、その種類としては油剤、溶剤等への相溶性、酸化安定性、安全性などの面から考えて、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、

ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、カプロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、イソウンデカン酸、イソドデカン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リシノレイン酸などの炭素数2以上22以下の脂肪酸が望ましい。

それぞれ以下に示す合成法により合成し、分離精製することにより、単品として使用することができる。また、上記エステル化生成物の2種以上の混合品も、従来のシリコンオイルの持つ欠点を解決するに何ら支障のないものであり、これらもまた使用することができる。

エステル化反応は無触媒、または触媒存在下常圧もしくは減圧下において常法に従って行われる。まずアルコール変性シリコンと二塩基酸のエステ

ル化反応、すなわちオリゴマー化を進める。ここで酸化の低下がみられなくなったときに、その水酸基の数に見合うだけの脂肪酸を新たに添加し、さらにエステル化反応を進める。このとき添加する脂肪酸のモル比は適宜調節される。またアルコール変性シリコンと二塩基酸のオリゴマー化度( $K$ )の低いエステル化物を合成する際には、二塩基酸と脂肪酸を同時に仕込み、アルコール変性シリコンと反応させることが可能である。しかしながらこのときアルコール変性シリコンと二塩基酸のオリゴマー化度( $K$ )は通常3以下である。このように反応した粗エステル化物は、エステル化終了後常法に従って脱色剤による脱色、ついで水蒸気による脱臭精製を行う。

得られたエステル化生成物に常用成分、任意成分を適宜配合して各種化粧料を調製する。即ち従来の油剤、エモリエント剤等の全部または一部を本発明のエステル化生成物に替えて常法により調製される。エステル化生成物の配合は一概に規定できないが一般に0.1 ~30重量%である。化粧料

の種類は特に制限はなく、頭髮用化粧品類、洗髪用化粧品類、化粧水類、クリーム乳液類、パック類、ファンデーション類、白粉打粉類、口紅類、眉目類化粧品類、爪化粧品類、浴用化粧品類、化粧用油類、洗顔料類、石けん類に適用することができる。

(e) 実施例

実施例 1 エステル化生成物の調製

アルコール変性シリコン（平均分子量約1000、粘度23cps/25℃、重合度 $n=10$ ）450gとアジピン酸30gを攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管、水分離管を備えた1ℓの四ッ口フラスコに仕込み、触媒として塩化スズを全仕込み量の0.3%、還流溶剤としてキシロールを全仕込み量の5%、一緒に加え、よく攪拌し、混合物を160～250℃で8時間反応させた。反応終了後、水酸基価を測定し（OHV=26）この値に見合うだけの量としてステアリン酸を31.9g添加した。ここで系の温度を160～250℃に戻し、よく攪拌しながらさらに12時間反応させた。反応終了後、触媒を濾別し、つぎに活性白土

を用いて脱色後、減圧下にて水蒸気吹き込みによる脱臭を行い目的とする生成物（試料No 1）を得た。以下同様にして二塩基酸ならびに脂肪酸の組成を変えた系で反応させ、あるいはアルコール変性シリコンと二塩基酸とのオリゴマー化度を変えた系で反応させ、第1表に示すエステル化生成物を得た。

第 1 表

試料 No	オリゴマー(A)			脂肪酸 (B)	モル比 (B/A)	エステル化生成物			
	アルコール変性 シリコン	二塩基酸	K			酸価	ケン 化価	水酸 基価	色相 G
1	M.W.=1000	アジピン酸	3	ステアリン酸	2	0.2	93	0	2
2	M.W.=1000	セバシン酸	3	ステアリン酸	2	0.2	89	1	2
3	M.W.=1000	アジピン酸	5	イソオクチル酸	2	0.3	100	0	1
4	M.W.=5000	リンゴ酸	3	ヒドロキシ ステアリン酸	2	0.1	22	14	5
5	M.W.=1000	アジピン酸	3	ステアリン酸	1	0.1	87	12	1
6	M.W.=1000	アジピン酸	1	ステアリン酸	2	0.1	85	0	2

K：オリゴマー化度

実施例 2 エステル化生成物の性状

各種溶剤、油剤に対する溶解性を第2表に示す。

第 2 表

試料 №	エタノール (99%)	流動 パラフィン	木ろう	キャンデリ ラロウ	ラノリン	ジメチルポリ シロキサン
1	◎	◎	◎	◎	○	◎
2	◎	◎	◎	◎	○	◎
3	◎	◎	◎	◎	○	◎
4	◎	◎	○	○	◎	◎
5	◎	○	△	△	○	◎
6	◎	◎	◎	◎	○	◎

◎：よく相溶する

○：相溶する

1)：粘度 100 c s  
△：やや相溶する

試料 № 1 ～ 6 は、いずれの溶剤、油剤に対して相溶する。

## 実施例 3 エステル化生成物の安定性試験

人体に対する一次刺激性を閉塞パッチテストによって次のように検討した。

すなわち上腕屈側部表皮の角質および表皮上の皮脂を除き、1 インチ四方のプリント布に試料を塗布し、これを皮膚表面に貼布し、油紙で覆い、紙絆創膏で四方を井桁にとめ、この上をさらに繃帯で押さえる。健康人 20 名に対しこのテストを実施し、24 時間後、48 時間後、1 週間後にそれぞれ判定を行ったが、本エステル化生成物（試料 № 1 ～ 6）はいずれも全く刺激性が認められず、化粧品油剤として有用である。

さらに塗布後の発臭試験を次の如く実施した。すなわち上腕部に 2 インチ四方に試料約 0.2 g を塗布し、10 分後、20 分後、30 分後、1 時間後、4 時間後、8 時間後にそれぞれ臭覚により臭気を判定した。健康人 20 名に対してこの試験を行ったが本エステル化生成物（試料 № 1 ～ 6）のいずれも臭気は全く感じられなかった。

## 実施例 4 配合例

## (1) 口紅

キャンデリラロウ	10.0%
カルナウバロウ	3.0%
セレシン	5.0%
マイクロクリスタリンワックス	4.0%
試料 № 1	8.0%
流動パラフィン	10.0%
トリ - 2 - エチルヘキサン酸 グリセリル	40.0%
リンゴ酸ジイソステアリル	20.0%
赤色 202 号	適量
赤色 226 号	適量
黄色 4 号アルミニウムレーキ	適量
黒酸化鉄	適量
香料、酸化防止剤	適量

## (2) ファンデーション（ケーキ型）

流動パラフィン	8.0%
セスキオレイン酸ソルビタン	4.0%
試料 № 2	5.0%

酸化チタン	10.0%	セタノール	2.0%
コロイダルカオリン	27.0%	モノステアリン酸グリセリル	2.0%
タルク	42.2%	流動パラフィン	1.5%
ベンガラ	0.6%	試料№ 5	0.5%
黄酸化鉄	2.9%	防腐剤	適量
黒酸化鉄	0.3%	香料	適量
防腐剤、香料	適量	精製水にて	全量100%
(3) ヘアリキッド		(5) エモリエントクリーム	
ポリオキシプロピレンブチルエーテル (40 P O )	2.0%	試料№ 3	3.0%
試料№ 4	2.0%	ステアリン酸	17.0%
アクリル樹脂アルカノールアミン液	2.0%	モノステアリン酸グリセリル	1.5%
ポリアルキレングリコール誘導体	11.0%	ポリオキシプロピレンブチルエーテル (40 P O )	5.0%
エタノール	65.0%	プロピレングリコール	7.0%
香料	0.8%	防腐剤	適量
色素	0.2%	酸化防止剤	適量
精製水	17.0%	香料	適量
(4) クリームリンス		精製水にて	全量100%
1,3-ブチレングリコール	3.0%	(6) エモリエントローション	
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	3.0%	セレシン	1.0%

試料№ 6	2.5%
ミツロウ	2.0%
カルナウバロウ	2.0%
流動パラフィン	30.0%
ソルビタンセスキオレイン酸エステル	4.0%
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル (20 E O )	1.0%
ステアリン酸アルミニウム	0.3%
グリセリン	10.0%
防腐剤	適量
酸化防止剤	適量
香料	適量
精製水にて	全量100%

## (f) 発明の効果

本発明に係るエステル化生成物は淡色、無臭であり、アルコール変成シリコンとのオリゴマーを形成する二塩基酸の組成ならびにオリゴマー化度を変えることにより、あるいはこのアルコール変成シリコンと二塩基酸のオリゴマーに反応させる脂肪酸の組成ならびに仕込み比を調節することに

より、潤滑性、粘性、感触、あるいはワックスを始めとする各種油剤、溶剤に対する相溶性など、またその他の各種物性を自由に変えることが可能である。また、粘性を上げてもとつき感が少なく同一粘度のシリコンオイルと比較した場合、脂ぎった光沢も少なく、べとつきがなく、かつシリコンオイルに特有の滑り性、撥水性、つやなどがそのまま保持されている。

そして皮膚に刺激を与えず、また皮膚に対してすぐれた親和性、感触を有し、乳化性、保湿性、エモリエント性を備えた安定性の高い物質でありこれを油剤として用いれば、品質の優れた各種化粧品が得られる。

特許出願人

日清製油株式会社